<u>*Глава 3*</u>

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА ГАЗОВЫХ ПРОМЫСЛАХ

3.1. éñÖçäÄ äÄóÖëíÇÄ ÄçÄãàíàóÖëäàï åÖíéÑàä

В аналитической практике в соответствии с общей теорией ошибок качество анализов оценивают по следующим параметрам – погрешность (точность), предел обнаружения (чувствительность), воспроизводимость, сходимость (повторяемость). Основные термины, применяемые при постановке методик, приведены в табл. 3.1.

Погрешности подготовки проб для анализа могут возникать на стадии отбора при определении пространственных координат точки отбора, искусственном перемешивании воды при опробовании, при загрязнении посуды, в которую отбирают пробу, неправильной консервации (или отсутствием таковой), замораживании и последующим неполным оттаиванием проб и т.д.

При хранении изменение содержания многих компонентов жидкостей происходит из-за дегазации пробы, выпадения отдельных компонентов состава в осадок, сорбции поверхностью взвешенных в воде частиц и стенками посуды, образования и разрушения комплексных соединений. Чем больше срок хранения пробы, тем больше погрешность определения содержаний компонентов.

При проведении анализа проб жидкостей причиной ошибок может быть несовершенство технических средств измерения, концентрирование или разбавление, а также ошибки исполнителей. При этом ошибки, допускаемые при проведении химико-аналитических работ, подразделяются на систематические и случайные.

К систематическим ошибкам относятся ошибки, которые возникают из-за разнообразных причин: смещения начала отсчета регистрирующих устройств, ошибок в приготовлении головного эталонного раствора, влияния мешающих компонен-

Таблица 3.1

Применяемые термины

Термин	Определение	Примечание
Количественный химический анализ	Экспериментальное определение содержания (массовой или объемной доли, концентрации и т.п.) одного или ряда компонентов веществ в пробе	
Методика выполнения измерений (МВИ) Методика количественного химического анализа (МКХА)	Подробное описание совокупности условий и операций выполнения измерений содержания компонента проб вещества и материалов, обеспечивающих получение результатов анализа с установленными характеристиками погрешности	Метод анализа – краткое описание принципов выполнения измерений содержания компонента
Методика анализа Диапазон измеряемых содержаний (диапазон измерений) Результат измерения (определения)	Интервал значений измеряемых содержаний компонента пробы, для которого нормированы допускаемые погрешности МВИ Значение содержания компонента пробы, найденное путем единичного измерения	Обозначение – С
Результат анализа	Среднее значение результатов параллельных измерений	Если МВИ предусматривает выдачу результатов на основании одного определения, то эти термины равнозначны
Нижний предел измерения (определения) Нижняя граница определяемых измерений	Наименьшее значение диапазона измерений, для которого в МВИ нормированы допускаемые погрешности	Обозначение – C_n Для оценки C_n неаттестованной МВИ можно принимать утроенную величину стандартного отклонения сигнала измерительного прибора от раствора сравнения
Предел обнаружения (чувствительность методики)	Наименьшее значение содержания компонента пробы, вызывающее значимое изменение аналитического сигнала при изменении данной методики	Обозначение – $C_{\min}$ Для линейных калибровочных графиков возможно применение соотношения $C_{\min} = 0{,}5C_n$

Продолжение табл. 3.1

Термин	Определение	Примечание
Погрешность (точность, правильность) измерений	Разница между результатом измерения и истинным значением измеряемой величины. При анализе жидкостей следует различать погрешности подготовки проб к анализу и собственно анализа	Обозначение – Δ Высокая точность измерений соответствует малым погрешностям всех видов (систематических и случайных)
Воспроизводимость измерений	Характеристика качества измерений, отражающая близость друг к другу значений результатов анализа одной и той же пробы по одной и той же методике, но в различных условиях (различное время, реактивы, приборы, операторы)	
Сходимость измерений (повторяемость)	Характеристика качества измерений, отражающая близость друг к другу значений результатов анализа одной и той же пробы в одинаковых условиях и практически одновременно (параллельные измерения)	
Градуировочная характеристика МВИ	Зависимость между значениями величин сигнала на выходе средства измерения и содержанием компонента в пробе	Составляется в виде таблицы, графика или формулы
Проба воды (жидкости)	Часть водной массы, представляющей ее состав и свойства на момент отбора	

тов и состава проб, потери при концентрировании, неполноты протекания химических реакций и т.д.

Исследование этих факторов и оценка соответствующей *систематической погрешности*, происходящей из-за нарушения этих условий, должны быть проделаны в соответствии с поставленной задачей. Уменьшить систематическую погрешность можно, используя оптимальные средства измерений, вводя буферные растворы или поправочные коэффициенты.

Существуют так называемые “субъективные ошибки” – когда

искажения результатов анализа происходит по причине субъективного восприятия аналитиком, например, требуемой цветовой гаммы. Этот вид ошибок может быть отнесен к систематическим при условии, что работа проводится одним аналитиком.

Погрешность измерений, оставшаяся после устранения систематической погрешности, называется *случайной (сходимость анализов)*. Обычно в ее формировании участвует большое число факторов, эффект действия каждого из которых выявить достаточно сложно. Случайная погрешность может произойти по разным причинам: плохо вымытая посуда, используемая при отборе, небрежность при проведении анализа, разложившийся реактив и т.д. Их трудно предусмотреть, поэтому резко отличающиеся от обычных результаты анализов необходимо обязательно перепроверять, желательно другим аналитиком, чтобы исключить возможность повторения ошибки. В общем случае случайную погрешность можно рассматривать, как суммарный эффект действия таких факторов. Устранить случайную погрешность результатов измерений сложно, но легко учесть ее влияние на оценку истинного значения измеряемой величины.

Для определения случайных погрешностей вычисляют относительные расхождения ($П_r$, %) между результатами рядового (основного) и контрольного определений по формуле

$$П_r,\ \% = 2(C_р - C_к) : (C_р + C_к) \times 100,$$

где $C_р$ и $C_к$ – результаты основного и контрольного анализов.

При выполнении анализов состава проб жидкости обязательно проведение *внутрилабораторного контроля за правильностью выполняемых анализов.*

Система внутрилабораторного контроля качества анализов вод и жидкостей включает следующие операции:

взаимное согласование найденных содержаний катионов и анионов;

сравнение найденной величины сухого остатка с расчетной;

нахождение случайных погрешностей (воспроизводимости) для каждого компонента состава;

установление величины систематических расхождений.

Погрешность анализа жидкостей ($П$, %) вычисляют по формуле

$$П = \frac{\Sigma A - \Sigma K}{\Sigma A + \Sigma K}\ 100\ \%,$$

$\sum A$ – сумма анионов, ммоль/дм^3; $\sum K$ – сумма катионов, ммоль/дм^3.

Допускаются следующие погрешности:

Содержание анионов, ммоль/дм^3	> 15	15–5	4,9–3	2,9–2	< 2
Погрешность, %	2	3	7	10	Не регламентируется

С погрешностью, не превышающей 10 %, минерализацию воды можно рассчитать по формуле

$$M_р = \sum A \cdot K_р,$$

где $M_р$ – минерализация воды, расчетная, мг/дм^3; $\sum A$ – сумма анионов экспериментальная, ммоль/дм^3; $K_р$ – коэффициент пересчета.

Значение $K_р$ в свою очередь зависит от $\sum A$:

$\sum A$	≤ 7	7,1–15	16–80	≥ 81
$K_р$	75	70	65	60

Величину сухого остатка (СО) рассчитывают по формуле

$$СО = M - 0{,}5HCO_3^-.$$

При этом величина сухого остатка, экспериментально найденная при выпаривании исследуемой воды, не должна превышать величину вычисленного сухого остатка.

Контролю не подлежат определения, которые выполняются непосредственно в полевых условиях или у водоисточника: pH, окислительно-восстановительный потенциал, температура, цвет, мутность, запах, окисляемость, некоторые неустойчивые компоненты, если имеется возможность определить их непосредственно сразу после отбора пробы (избежав тем самым транспортировки, хранения, изменения температуры и других факторов, влияющих на содержание этих компонентов в растворе).

Если погрешность хотя бы по одному из приведенных показателей не укладывается в указанные пределы, то анализ следует забраковать, а причину выяснить.

Для оценки *сходимости (воспроизводимости)* выполняют выборочный повторный анализ части проб воды из каждой контрольной партии. Такой контроль в соответствии с ГОСТ 18242, отвечает современным метрологическим требованиям и обеспечивает выявление недоброкачественных анализов с 95 % вероятностью. При этом рядовые и контрольные определения выполняются, как правило, одновременно, но желательно разными исполнителями.

Для оценки значений повторяемости и воспроизводимости любой аналитической методики проводят *межлабораторный*

эксперимент. При проведении межлабораторного эксперимента число участвующих лабораторий зависит от целей, поставленных программой испытаний. Для учета влияния на точность методики климатических условий и других факторов рекомендуется привлекать лаборатории из разных регионов, различающихся климатом и состоянием окружающей среды. При этом все анализы выполняются на единых образцах, чем достигается идентичность единых условий анализа.

Наиболее корректную объективную оценку аналитической методики получают по результатам межлабораторного эксперимента с учетом погрешностей, рассчитанных согласно документу МИ 2336–95 "Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания".

3.2. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ПРИМЕНЕНИИ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИЧЕСКИХ ДОКУМЕНТОВ НА ГАЗОВЫХ ОБЪЕКТАХ

Достоверность гидрогеохимических исследований зависит от применяемых методик анализа состава вод. Между тем подземные и сточные воды газовых и газоконденсатных залежей представляют сложную и трудную для химического анализа многокомпонентную систему, сформированную в условиях равновесия в системе "газ – вода – порода" и нарушенную в процессе разработки месторождений. Применение большого количества разнообразных технических жидкостей, закачиваемых в скважины для интенсификации процесса добычи газа, значительно осложняет задачу, стоящую перед аналитиком, так как требует определения присутствия их в составе воды.

При проведении гидрохимических анализов необходимо выбрать среди множества методов такие, которые позволяют получить максимальную и надежную информацию, необходимую для данного вида исследований. В противном случае можно получить либо искаженные данные о содержании элементов, либо правильные и точные данные, но с большими экономическими затратами, не соответствующими данному виду и стадии работ.

Для современного развития химико-аналитических исследований на предприятиях газовой отрасли характерны следующие тенденции: а) увеличение числа определяемых компонентов; б) увеличения предела обнаружения (чувствительности определения) многих элементов; в) усовершенствование и

создание новых экспрессных, чувствительных методов определения, расширения работ по методам определения органических веществ, изотопов, ряда сложных компонентов, поступающих в природную воду при использовании технических жидкостей различного назначения.

В настоящее время для определения состава подземных и сточных вод на объектах газовой отрасли используются методы анализов, переносимые из других отраслей народного хозяйства. При этом для отработки методов используются самые разные подходы, выработанные многолетним периодом работ в аналитических лабораториях отрасли.

Аналитические лаборатории, в большинстве, выполняют измерения состава и свойств вод по стандартизованным, аттестованным или допущенным к применению методикам, с внесением соответствующих корректив, позволяющих утилизировать эти методики для нужд отрасли. Кроме того, для проведения контроля и исследовательских целей применяются другие методики анализа, в том числе разработанные лабораториями.

Методики проведения количественных химических измерений, используемые при проведении контроля за составом вод, регламентированы следующими видами документов:

государственными стандартами (ГОСТ);

международными стандартами (ISO);

нормативными документами (ПНДФ), входящими в государственный "Реестр методик количественного химического анализа".

Предлагаемая работа по существу является первой попыткой гармонизации разработанных методических документов к специфике работ, проводимых на газовых объектах России.

Для предприятий ОАО "Газпром" это наиболее правильный путь к развитию химико-аналитических исследований и скорейшему приведению их уровня к требованиям международного и национального законодательства.

Для ряда разработанных на предприятиях ОАО "Газпром" методик процедура аттестации государственными научными метрологическими органами еще предполагается, в то время как необходимость проведения регулярных анализов состава вод на эти компоненты существует уже сейчас. В этом случае, государственные контролирующие органы существенно ограничивают всю рациональную деятельность исследовательских лабораторий.

При выборе методов анализа приходится полагаться, в основном, на собственные производственные планы лабораторий и возможности разработки соответствующих методов, учитывая

при этом проблемы, которые могут возникнуть с госконтрольными организациями при признании результатов деятельности отдельных лабораторий.

По одному показателю различные воды можно контролировать одним методом, но, естественно, по разным методикам. Иногда при использовании "классических" методов (ПНДФ) не удается выделить целевой субстрат, пригодный для анализа, в силу непригодности предлагаемого метода для вод, анализируемых на предприятиях отрасли. Поэтому в предлагаемый сборник мы включили методы, адаптированные для нужд газовой промышленности, апробация которых проводилась в разных химико-аналитических лабораториях отрасли.

Достаточно часто при анализе по методикам ПНДФ не удается провести анализ в необходимых рамках допускаемых нормативами погрешностей определения из-за мешающего влияния посторонних компонентов, в том числе технических жидкостей (например, ингибиторов коррозии). В этом случае в методику вносятся дополнительные коррективы, позволяющие учитывать специфичность применяемого аналитического метода.

В частности, изложенные в работе "классические" методы определения макросостава вод также имеют ряд необходимых добавлений и уточнений.

Например, разработаны способы устранения мешающих влияний органических веществ, сероводорода, примесей железа при определении величины водородного показателя (pH), содержания хлоридов, сульфатов, общей жесткости, кальция, сероводорода и др.

Поскольку аналитики, особенно на промыслах, работают в условиях большой загруженности, составлены таблицы, позволяющие рассчитать ориентировочные объемы воды, удобные для проведения определения в зависимости от предполагаемого содержания искомой величины.

Кроме того, приведенные методики содержат таблицы и графики, позволяющие рассчитать соотношения различных форм элементов в зависимости от характера среды (pH).

В сборник включены методики, разработанные и утвержденные в разное время, в различных химико-аналитических подразделениях отрасли, в качестве руководящих документов (РД), поскольку существует необходимость во внедрении таких методик в работу разных лабораторий в связи с усложнением процесса добычи газа при разработке месторождений и расширением необходимого спектра компонентов, подлежащих обязательному определению (метанол, диэтиленгликоль, ингибиторы коррозии и др.).

Предлагаются также методики определения содержания компонентов, на которые до настоящего времени не разработаны регламентирующие документы, в том числе большой раздел посвящен определению состава твердых осадков, выпадающих из воды при отборе газожидкостного флюида.

Кроме того, книга содержит разнообразные приемы расчета состава вод и осадков, насыщена справочными таблицами, нужда в которых, как показал опыт, достаточно широка.

3.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОТБОРУ, ОБРАБОТКЕ И ХРАНЕНИЮ ПРОБ ВОДЫ

Природные воды являются сложной системой и содержат в себе разнообразные неорганические и органические вещества, растворенные газы. Формы содержащихся в воде веществ различны: молекулы, их диссоцианты, комплексные соединения, коллоиды, взвешенные и эмульгированные вещества. Состав и состояние подземных вод под влиянием физических, химических и микробиологических воздействий могут претерпевать серьезные изменения, при этом степень и скорость изменения содержаний отдельных компонентов в водных пробах зависят от геохимического типа воды, от условий отбора и хранения пробы. Некоторые компоненты могут окисляться кислородом воздуха (например, железо, карбонаты, сульфиды и др.), другие – осаждаться (карбонаты кальция и магния, гидроксиды железа), или улетучиваться (углеводородные газа и др.). Микрокомпоненты в растворенном или коллоидном состоянии, как и некоторые органические соединения, могут необратимо сорбироваться на частицах взвеси и стенках посуды при хранении. Под влиянием микроорганизмов, содержащихся в пробе воды, возможно исчезновение одних веществ и появление других (например, соединения азота, кремния, фосфор, углерод).

Отбор проб

Функция отбора проб обычно бывает возложена на ответственных сотрудников лаборатории. Перед проведением пробоотбора эти сотрудники обучаются правильному пробоотбору и консервации. В лаборатории должна быть организована работа по подготовке соответствующей посуды для отбора и транспортировки проб, а также по правильному хранению проб перед анализом.

Способы отбора проб, их транспортировка и хранение

должны обеспечить максимальное сохранение солевого и газового состава исследуемой воды и гарантировать исключение элементов случайности (загрязнение, застойность и др.).

Перед началом отбора проб необходимо определить:

место отбора;

способ и время отбора;

номенклатуру требуемых анализов;

технические средства для отбора, хранения и транспортировки;

объемы проб;

способы консервации;

число контрольных проб, их обозначение.

Отбор глубинных проб. В непереливающих скважинах отбор глубинных проб производят после установления статического положения уровня с помощью глубинных пробоотборников. После дегазации воды в пробоотборнике и отбора газа отбирают пробу воды. Для этого пробоотборник ставят в вертикальное положение в емкость и нажимают на выступающий нижний клапан. Воду сливают в мерный цилиндр, замеряют полученный объем, плотность, наполняют подготовительную посуду и отправляют на анализ. В этой пробе определяют макро- и микрокомпоненты (NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, B^{3+}, Br^-, I^-), используемые в нефтегазовой гидрогеологии для характеристики пластовых вод.

Для проведения специальных исследований (определение органических компонентов, кислых газов и др.) перевод глубинных проб во избежание их контакта с воздухом проводят непосредственно из пробоотборника через сифон (шланг, трубка), опущенный до дна бутылки, заполняя ее под пробку.

При возможности через бутылку рекомендуется пропустить 2–3 объема воды с последующим добавлением соответствующих консервантов.

Объем проб на спецанализы определяется конкретными условиями (концентрация компонентов, технические возможности).

В непереливающихся и неэксплуатируемых скважинах отбор проб осуществляют после откачивания воды примерно в количестве двух объемов водяного столба скважины. Отбор проб с уровня и далее по стволу проводится с целью определения степени подготовленности скважины к отбору глубинных вод по плотности воды. Пробы отбирают желонками различных конструкций.

Отбор устьевых проб воды. Отбор проб непосредственно с устья скважины допустим в условиях интенсивного самоизлива. Воду отбирают в емкость (ведро, бак) и затем через сифон, опущенный до дна бутылки, из среднего слоя емкости отбирают пробы на общий спецанализ. Устьевые пробы для определения водорастворенной органики, микроэлементов, гидрокарбонатов можно использовать лишь в том случае, когда по техническим причинам не могут быть отобраны глубинные пробы.

Отбор проб из эксплуатационных скважин. При проведении гидрохимического контроля исследователь имеет дело с двух- или трехфазным потоком. При этом трехфазный поток, включающий газ, водный и углеводородный конденсат и твердую фазу (частицы породы, цементного камня и солей, выпавших в стволе скважины) можно рассматривать как наиболее общий случай в практике гидрохимического контроля.

Двухфазный поток обычно состоит из смеси газа и жидкости. Структура двухфазового потока зависит от скоростей потока, количественного соотношения фаз, диаметра трубы, по которой идет газ.

Если концентрация жидкой фазы (водной и углеводородной) мала, то образуется дисперсная структура, при которой капли жидкости равномерно распределены в газе. Если же концентрация газовой фазы мала, то возникает пузырьковая структура, когда пузырьки газа равномерно распределены в жидкости.

С ростом доли жидкой фазы происходит расслоение фаз и появляется раздельное их течение. В этом случае в стволе скважины жидкость располагается в виде кольцевого слоя вдоль стенок скважины, а в средней части трубы сохраняется дисперсно-капельная структура.

При отборе проб жидкости, выносимой газом, желательно учитывать характер газожидкостного потока. Как известно, в составе жидкости, выносимой газом, может присутствовать конденсационная вода, пластовые воды, углеводородный конденсат, нефть и т.д. Естественно, для гидрохимического контроля наибольший интерес представляет водная составляющая жидкой фазы.

Известно, что отбор проб воды, выносимой газом, можно проводить на групповых пунктах с помощью стационарных (контрольных) сепараторов. При этом количественные и качественные характеристики проб могут изменяться в широких пределах при неизменных условиях эксплуатации скважины. Колебания количества и качества выносимой воды могут быть

вызваны несовершенством обвязки групповых пунктов, недостаточной герметичностью запорной аппаратуры, удаленностью скважин от групповых пунктов, сложным профилем шлейфов и, наконец, условиями работы самих сепараторов. Например, обработка сепараторов ингибиторами коррозии будет существенно влиять на состав отобранной воды.

В пониженных участках шлейфов может происходить периодическое накопление воды с последующими выбросами. Кроме того, значительная протяженность газосборных линий может привести к дополнительной конденсации паровой влаги в системе шлейфов. Наконец, схемы обустройства некоторых газовых и газоконденсатных месторождений включают кустовую обвязку эксплуатационных скважин.

Становится очевидным, что лучше всего отбирать пробы воды на устье эксплуатационных скважин, а при невозможности этого, на ближайшем удалении от них.

Естественно, для таких целей стационарные крупногабаритные сепараторы малопригодны. Учитывая это, для отбора проб жидкости, выносимой из скважин, были разработаны различные малогабаритные сепарационные установки.

В практике отбора проб жидкости на разрабатываемых месторождениях используются каплеотделители, коллекторы "Надым-1" и "Надым-2" конструкции ТюменНИИГипрогаз и т.д. Последний, в частности, исключает выпуск газа в атмосферу. Кроме того, существуют многочисленные модификации малогабаритных сепараторов, сконструированные и изготовленные в самих газодобывающих организациях.

Отбор проб из источников и открытых водоемов. Из источников (родников), открытых водоемов с небольших глубин (0,5–1 м) при отборе проб пользуются бутылкой без всяких приспособлений. Следят, чтобы в отбираемую пробу не попали разного рода механические примеси, пленки и т.д.

С глубины 12–15 м пробы отбирают батометрами или бутылкой с закрытой пробкой и привязанным к ней шнуром. К бутылке прикрепляют груз, опускают ее на веревке или шпагате и на заданной глубине выдергивают пробку.

Воду из эксплуатируемых колодцев перед отбором откачивают, либо отбирают без откачки из средней части водяного столба.

При отборе проб из самоизливающихся скважин, оборудованных трубопроводом с краном, необходимо спустить воду, находящуюся в трубопроводе.

Пробы контрольные. Для проверки качества анализов у 10 % проб проводят контрольные анализы: внутренний кон-

троль (в той же лаборатории) и внешний контроль (в другой лаборатории). Проведение внешнего контроля требуется не менее, чем у 2 % проб.

Для получения контрольной пробы отбирают 2–3 кратное количество воды, перемешивают, затем разделяют в два, три сосуда, соответственно контрольной пробе присваивается шифр.

Сосуды для отбора и хранения проб, их очистка

Одним из важнейших условий получения достоверной информации является использование химически чистой посуды для отбора и анализа проб.

Способ очистки зависит от материала сосудов, природы исследуемых и загрязняющих веществ и осуществляется механическими, химическими методами или их комбинированием.

Для механической очистки применяют ерши, щетки.

Для химической очистки стеклянной посуды используют:

поверхностно-активные вещества (мыло, синтетические моющие средства и др.); синтетические моющие средства нельзя применять, если в пробе планируют определение сульфатов, фосфатов, поверхностно-активных веществ, либо промывают посуду разбавленной азотной кислотой (1:4);

хромовую смесь (раствор бихромата калия 9,9 г в 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты, плотность 1,84 $г/см^3$), применяемую в подогретом состоянии; хромовую смесь не применяют, если посуда загрязнена нефтью, продуктами ее перегонки, солями бария или предназначена для отбора пробы на определение хрома;

раствор марганцевокислого калия, 50 $г/дм^3$, подкисленный серной кислотой, которую добавляют в раствор марганца непосредственно при мытье посуды (на 100 $см^3$ раствора добавляют 3–5 $см^3$ концентрированной серной кислоты);

раствор соляной, серной кислот, щелочей, пероксид водорода;

органические растворители (диэтиловый спирт, четыреххлористый углерод и др.).

После очистки посуда многократно промывается водопроводной водой, ополаскивается дистиллированной водой и сушится.

Полиэтиленовые посуду и пробки моют соляной кислотой.

Корковые пробки кипятят в дистиллированной воде. Резиновые – в растворе кальцинированной соды (10 $г/дм^3$), про-

мывают водой, затем кипятят в растворе соляной кислоты (3 см^3 HCl, плотность 1,18 г/см^3, добавляют в 970 см^3 воды). После этого промывают водой водопроводной, затем дистиллированной до отрицательной реакции на хлор-ион по азотнокислому серебру.

Бутылки и пробки перед заполнением и закупоркой необходимо не менее трех раз ополоснуть отбираемой водой.

Консервация проб

Определение некоторых компонентов из общей пробы воды часто бывает неточным и даже невозможным. В этих случаях производят отбор специальных проб с добавлением реактивов (консервантов), предназначенных для связывания определяемого компонента в осадок для перевода в ионную форму соединений, образующих комплексные соли, стерилизации пробы, создания кислой среды, в которой замедляются процессы осаждения и сорбции определяемых компонентов.

Применяемые консерванты должны быть химически чистыми, предварительно проверены на чистоту в холостом опыте; как можно более концентрированными, не должны взаимодействовать с содержащимися в воде соединениями. Использование кислот неприемлемо при консервации высокоцветных вод с гумусовыми веществами.

Выпадающие в кислой среде гуматы могут привести к соосаждению металлов.

В щелочных и сульфидных водах подкисление вызывает изменение их кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств, что может привести к выпадению в осадок отдельных микрокомпонентов. Кроме того, при выполнении анализов должны быть введены поправки, учитывающие объем консервантов.

Применение консервантов позволяет увеличить сроки хранения проб. Консервированные пробы хранят в холодильнике. Необходимо избегать замораживания проб. При замораживании проб происходит процесс криогенной метаморфизации воды, в результате которого из раствора выпадают малорастворимые соли карбонатов (кальция, магния, стронция, бария, радия и др.). При размораживании пробы они остаются в твердой фазе.

В табл. 3.2 приведены рекомендации по способам консервации проб, посуды для отбора проб на определенные методы анализов, а также рекомендуемые методы анализа.

Таблица 3.2

Рекомендации по отбору, консервации и методам анализа проб

Компонент	Посуда для отбора	Способ консервации	Методы анализа
Хлориды	С, П	–	Титриметрия
Гидрокарбонаты	С, П	–	Титриметрия
Карбонаты	С, П	–	Титриметрия
Сульфаты	С, П	–	Гравиметрия, титриметрия
Кальций	С, П	Возможно подкисление	Титриметрия, AAS
Магний	С, П	–	Титриметрия, AAS
Натрий	С, П	–	Фотометрия, AAS, расчетный метод
Калий	С, П	–	Фотометрия, AAS
Железо	С, П	Ацетатный буферный раствор (5 см^3 на 1 дм^3)	Колориметрия, титриметрия, AAS
Аммоний	С, П	–	Колориметрия
Йод	С, П	–	Йодометрия
Бром	С, П	–	Йодометрия
Бор	П	–	Титриметрия
Нитраты	С, П	Хлороформ (2 см^3 $CHCl_3$ на 1 дм^3 пробы)	Колориметрия
Кремний	П	–	Колориметрия, AAS
Фосфаты	С	Хлороформ ($CHCl_3$) 2 см^3 на 1 дм^3 пробы	Колориметрия
Барий	С, П	Возможно подкисление	Гравиметрия, AAS
Стронций	С, П	Возможно подкисление	Атомно-абсорбционная спектрометрия
Ртуть	С	–	Колориметрия
Мышьяк	С, П	–	Колориметрия
Ванадий	С	Серная кислота (5 см^3 H_2SO_4 на 1 дм^3 пробы)	Колориметрия
Сероводород, сульфид, гидросульфид	С	Ацетат кадмия (100 см^3 на 0,5 см^3 пробы)	Титриметрия, йодометрия
Меркаптаны	С	Гидрат окиси натрия (4 г NaOH на 1 дм^3 пробы)	Йодометрия
Углекислота агрессивная	С	Карбонат кальция (5 г $CaCO_3$ на 0,5 см^3 пробы)	Титриметрия
Фтор	П	–	Ионометрия
Литий	П	–	Фотометрия, AAS
Рубидий	С, П	–	Фотометрия, AAS
Металлы (Co, Mn, Cu, Pb, Ag, Cr, Zn, Vi, Cd, Mo, Ni, St и др.)	П	Азотная кислота HNO_3 (подкисляют до pH < 3)	Атомно-абсорбционная спектрометрия
Кислород растворенный	С	1 см^3 $MnSO_4$ + 1 см^3 KI + 3 см^3 HCl	Титриметрия (на месте отбора)

Продолжение табл. 3.2

Компонент	Посуда для отбора	Способ консервации	Методы анализа
Химическое потребление кислорода (ХПК)	С	2 см^3 H_2SO_4 (1:1) на 100 см^3 пробы	Титриметрия
Биохимическое потребление кислорода (БПК)	С	–	Титриметрия
Углерод органический	С	0,1 см^3 $HgCl_2$ на 25 см^3 пробы или подкисляют H_2SO_4 до pH < 4	Титриметрия
Фенолы	С	Едкий натрий (4 см^3 NaOH на 1 дм^3 пробы)	Колориметрия
Бензол	С	–	Колориметрия
Нафтеновые кислоты	С	–	Колориметрия
Органические кислоты (летучие)	С	–	Титриметрия
Нефтепродукты	С	10 см^3 четыреххлористого углерода (CCl_4) и 2 см^3 H_2SO_4 концентрированная на 1 дм^3 пробы	ИК-спектрометрия
Метанол	С	–	Колориметрия, хроматография
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	С	–	Титриметрия, хроматография
Моноэтаноламин	С	–	Колориметрия
Поверхностно активные вещества (ПАВ)	С	Хлороформ, 2–4 см^3 $CHCl_3$ на 1 дм^3 пробы	Колориметрия
Ингибиторы коррозии	С	–	Колориметрия
Растворенные УВ газы	С	–	Газовая хроматография
Сухой остаток	С, П		Гравиметрия
pH	С, П	–	Потенциометрия

Примечание. Условные обозначения: С – стекло, П – полиэтилен, AAS – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Документация проб

Документация проб строго обязательна. Каждая проба воды снабжается паспортом, который включает: геологическую привязку (пласт, объект, интервал отбора), способ и место отбора, дату отбора и анализа, вид анализа, на который отобрана проба, способ консервирования, фамилия исполнителя. Паспорт привязывается к сосуду, отдельно прилагается опись проб, которая дублирует все данные, приведенные в паспорте.

3.4. РЕАКТИВНЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО КАЧЕСТВЕННОГО ТЕСТИРОВАНИЯ ВОДЫ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Экспрессный анализ состава воды с высокой степенью надежности и мобильности, в том числе в полевых условиях, можно проводить, используя способ бумажной хроматографии.

Сущность метода. Реактивные индикаторные средства нанесены (импергированы) на твердофазные носители в такой форме, которая доступна для многоэлементного тестирования воды. К подобным реагентам относят различные индикаторы, соединения, образующие цветные комплексы с ионами металлов, органические и неорганические реагенты с функциональными группами, взаимодействующими с ионами и органическими веществами и др. Подобные средства представляют собой набор реактивных полос на целлюлозных носителях, обработанных специальным веществом – индикатором, меняющим цвет в присутствии определенного компонента. Интенсивность окрашивания тестовой зоны полоски зависит от концентрации определяемого компонента. Окрашенная после смачивания часть зоны сравнивается с цветовой шкалой, нанесенной на футляр, где хранятся тесты.

Тестовые полоски исключительно просты в применении. Тестирующая зона находится на одном конце индикаторной полоски, чтобы полоску можно было держать в руках и погружать в жидкость. После смачивания тестирующей зоны испытуемой жидкостью необходимо подождать некоторое время (время оговорено в методике). Сравнение полученной окраски с окраской стандартной цветовой шкалы, нанесенной на коробку, позволяет определить концентрацию ионов в растворе. Окраска тестирующей зоны развивается только после протекания реакции с исследуемым ионом. Для проведения анализа достаточно капли исследуемой пробы. Стандартные шкалы цветов учитывают чувствительность человеческого глаза и его

способность дифференцировать цвета. Во многих случаях образец воды не нуждается в предварительной обработке. Если она требуется, то соответствующие реагенты имеются в наборе. Необходимость применения подобных обработок оговаривается в методике. Предлагаемые реактивные средства обладают высокой селективностью для специфического иона или соединения. Набор по величине не превышает размера пачки сигарет. Такой набор позволяет решить необходимо ли проводить дальнейшие количественные исследования пробы, а если необходимо, то в какой области концентраций.

Перечисленные методики принадлежат к методикам пятой категории точности (качественные и полуколичественные методы) и применяются для ориентировочных определений.

Авторами используются пластиковые полоски германского производства "Merckoquant", хорошо себя зарекомендовавшие в практике гидрохимических работ, проводимых в исследовательских лабораториях отрасли, как в полевых, так и в стационарных условиях.

Таблица 3.3

Список компонентов, на которые разработаны реактивные индикаторные средства (разработчик Merck)

Элемент, ион	Химический символ	Диапазон измерений, мг/дм^3
Хлорность	Cl^-	0–500–1000–1500–2000–3000
Сульфаты	SO_4^{2-}	0–200–400–800–1200–1600
Сульфиты	SO_3^{2-}	0–10–40–80–180–400
Кальций	Ca^{2+}	0–10–25–50–100
Калий	K^+	0–250–450–700–1000–1500
Аммоний	NH_4^+	0–19–30–60–100–200–400
Нитраты	NO_3^-	0–10–25–50–100–250–500
Нитриты	NO_2^-	0–2–5–10–20–40–80
Алюминий	Al^{3+}	0–10–25–50–100–250
Олово	Sn^{2+}	0–10–20–50–100–200
Кобальт	Co^{2+}	0–10–30–100–300–1000
Медь	$Cu^{(1-2)+}$	0–10–30–100–300
Цинк	Zn^{2+}	0–10–40–100–250
Железо	Fe^{2+}	0–3–10–25–50–100–250
Свинец	Pb^{2+}	0–20–40–100–200–500
Марганец	Mn^{2+}	0–2–5–20–50–100
Молибден	Mo^{6+}	0–5–20–50–100–250
Никель	Ni^{2+}	0–10–25–100–250–500
Хроматы	CrO_4^{2-}	0–5–15–20–25
Мышьяк	$As^{(3-5)+}$	0–0,1–0,5–1–1,7–3
Хлор свободный	Cl_2	0–4–12–40–120
Цианиды	CN^-	0–1–3–10–30
Формальдегид	HCHO	0–10–20–40–60–100

В таблице 3.3 приведены основные компоненты, на которые разработаны реактивные индикаторные средства (разработчик фирма Merck) и диапазоны концентраций для определяемых компонентов.

Требования к технике безопасности. При выполнении работ с реактивными индикаторными бумагами следует соблюдать общие требования техники безопасности для химических лабораторий. Тесты горючие, но не взрывоопасные. Не следует оставлять открытыми пеналы с реактивными индикаторными полосами, допускать на последние попадание влаги. Тестовые полоски должны храниться в сухом прохладном месте (10–25 °С) и использоваться с указанием срока хранения на пенале.

Требования к квалификации аналитика. К выполнению работ в лабораторных и полевых условиях могут привлекаться операторы без специального образования, овладевшие простыми приемами работы по экспресс-анализу с помощью тестовых реактивных средств и сдавшие экзамен по общей технике безопасности.

3.5. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Основой правильной организации гидрохимических работ в аналитической лаборатории является проработка и учет всех необходимых организационно-технических условий для проведения качественной и количественной оценки состава воды. Необходимо, в первую очередь, определиться с номенклатурой контролируемых показателей химического состава жидкостей, подлежащих определению, в том числе подземных и промышленных сточных вод, как основных объектов определения и, в соответствии с этим, проводить методическое и приборное оснащение, ориентированное на оптимальное функционирование лаборатории. При выборе основного измерительного оборудования следует ограничить до необходимого минимума унификацию приборного и методического оснащения, так как проведение унификации очень быстро устаревает и может принести вред. Унифицировать для лабораторий можно только некоторые общие подходы, изложенные в различных государственных нормативных и руководящих документах, методиках количественного химического анализа, которые, к сожалению, достаточно быстро заменяются новыми документами скорее ограничивающими возможности правильной организации работ, чем способствующими этому.

Оснащение современной химической лаборатории предусматривает использование высокопроизводительного химико-аналитического оборудования и соответствующих технологий проведения анализов. По сравнению с классическими методами "мокрой" химии должна существенно увеличиться производительность и качество выполняемых измерений, улучшаться условия труда персонала, расширяться перечень определяемых показателей, детектирование неизвестных и обнаружение не предполагаемых ранее компонентов состава.

Выбор сравнительно дорогостоящего оборудования может быть оправдан необходимостью отбора и консервации как можно меньшего объема проб, так как обход маршрута проводится зачастую пешим порядком, а транспортировка проб в лабораторию достаточно часто проводится авиатранспортом.

В последнее время в мировом химическом измерительном приборостроении получили большое развитие инструментальные методы анализа в противовес традиционным методам "мокрой химии".

Такие методы характеризуются:

высокой чувствительностью;

минимизацией мешающих влияний;

быстротой проведения анализа;

низкими пределами обнаружения;

высокой разделительной способностью;

возможностью проведения многоэлементного анализа за один временной интервал;

низкой стоимостью удельных эксплуатационных затрат, приходящихся на объем и качество получаемой информации.

Для оптимальной организации гидрохимических исследований при наличии стационарного оборудования необходимо в дополнение к нему иметь комплект портативного измерительного оборудования или комплексную передвижную лабораторию. Перечень определяемых показателей может быть расширен, а достоверность полученных данных будет выше при определении их прямо на месте. Удобство достаточно дешевого предварительного тестирования состава проб жидкости перед окончательным отбором "интересных" проб для анализов в стационарной лаборатории не подлежит обсуждению.

Ниже приводим ориентировочный перечень химико-аналитического оборудования стандартной гидрохимической лаборатории, который должен уточняться в соответствии с индивидуальными задачами.

ПЕРЕЧЕНЬ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ КОМПЛЕКТАЦИИ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Основное стационарное измерительное оборудование

ICP – плазменный масс-спектрометр
Хромато-масс-спектрометр квадрупольный
Хромато-масс-спектрометр изотопный
Спектрофотометр атомно-абсорбционный
Система проточно-инжекторная
Спектрофотометр инфракрасной части спектра ИК
pH-метр – иономер стандартный с набором электродов
Весы аналитические, микропроцессорные
Весы технические с разновесом
Печь лабораторная микроволновая для пробоподготовки
Хроматограф жидкостной, высокоэффективный
Фотоэлектроколориметр
Титратор микропроцессорный
Лаборатория химическая портативная для экспресс-анализа вод
Система для анализа содержания ртути в воде
Измеритель портативный радиоактивных излучений
Фильтры ядерные
Набор реактивных бумаг для экспресс-анализа

Вспомогательное лабораторное оборудование

Аквадистиллятор
Ареометры, набор
Баня водяная, многопозиционная
Баня песчаная
Бидистиллятор с деионизатором
Вискозиметр
Встряхиватель многопозиционный
Измельчитель почвенный
Кондуктомер для проверки чистоты дистиллированной воды
Компрессор воздушный, безмасляный
Лупа
Насос вакуумный
Печь муфельная с электронным контролем температуры

Плитки мешалки электрические с терморегулированием
Пикнометры стеклянные
Секундомер
Сита лабораторные, набор
Сушильный шкаф
Термостат водяной, биологический
Тестер мультимер электронный
Устройство для переливания агрессивных жидкостей
Центрифуга лабораторная
Штативы лабораторные
Штативы для пипеток
Штативы для пробирок
Шланги резиновые, разные

Лабораторная мебель

Шкаф вытяжной химический
Стол лабораторный химический с надстройкой
Тумба подкатная
Мойка лабораторная с надстройкой
Стол для титрования
Стол для весов
Шкафы для посуды и реактивов
Шкаф металлический для реактивов
Шкаф для одежды
Холодильник бытовой

Посуда лабораторная

Посуда	Вместимость, $см^3$; диаметр, мм	Номер стандарта или ТУ
Алонжи изогнутые со шлифом	Разные	ГОСТ 25336–82Е
Бюксы для взвешивания	Разные	”
Бюретка, микробюретка	1, 2, 5, 10, 25, 50	ГОСТ 20292–85
Воронка Бюхнера	65, 80, 100, 130, 175, 215	ГОСТ 9147–80
Воронка делительная	100, 200, 300, 500, 1000	ГОСТ 25336–82Е
Воронка стеклянная	Разные	ГОСТ 8613–78
Вставка в эксикатор, d, мм	128, 175, 230	ГОСТ 9147–86
Газопромыватели	Разные	ГОСТ 25336–82Е
Зажим металлический	–	–
Калиаппарат Гейслера, $d_р$, мм	40±2	–
Н, мм	125±5	

Посуда	Вместимость, $см^3$; диаметр, мм	Номер стандарта или ТУ
Капельница с однократной и многократной дозировкой	25, 50	ГОСТ 25336–82Е ТУ 25–11–1126–75
Колба Бунзена с тубусом	250, 500, 1000, 2000, 5000	ГОСТ 25336–82Е
Колба Вюрца	50, 100, 250, 500, 1000	”
Колба коническая	100, 250, 500, 1000	”
Колба коническая с притертой пробкой	50, 100, 250, 500, 1000, 2000	”
Колба круглодонная	250, 500, 1000	”
Колба мерная	25, 50, 100, 250, 500, 1000	ГОСТ 1770–74Е
Колба плоскодонная	100, 250, 500, 1000, 2000	ГОСТ 25336–82Е
Краны соединительные: одноходовые, двухходовые, трехходовые	Разные	ГОСТ 7995–80
Кружка фарфоровая термостойкая	500, 1000, 2000	ГОСТ 9147–80
Ложка фарфоровая, L, мм	120, 150, 200	”
Мензурка	5, 100, 250, 500, 1000	ГОСТ 1770–74Е
Насадка Сокслета, V/H	150/290; 250/380	ГОСТ 25336–82Е
Палочка стеклянная	Разные	–
Переходник стеклянный	Разные	ГОСТ 25336–82Е
Пипетка мерная без деления с одной меткой	0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 25, 50, 100	ГОСТ 20292–85
Пипетка мерная с делениями	1, 2, 5, 10	”
Поглотитель Полежаева	Разные	ТУ 25–11–1081–75
Пробирка химическая	Разные	ГОСТ 25336–82Е
Пробирка градуированная	5, 10, 15, 20, 25	”
Пробирка термически устойчивая	10, 20, 25	ГОСТ 19908–90
Пробки корковые	Разные	ГОСТ 5541–76
Пробки резиновые	Разные	ГОСТ 7852–76
Склянка для реактивов	25, 50, 100, 200, 500, 1000	ТУ 6–19–6–70
Склянка кислородная	250–350	–
Склянка с тубусом, V, $дм^3$	0,5, 1, 2, 5, 10, 20	ТУ 25–11–1058–75
Стакан стеклянный с меткой	100, 150, 250, 300, 500	ТУ 25–11–944–74
Стакан стеклянный химически и термически устойчивый	50, 100, 250, 500, 1000	ГОСТ 25336–82Е
Стакан фарфоровый	250, 400, 600, 1000, 2000	ГОСТ 9147–80
Ступка агатовая	Разные	ТУ 25–07–1100–75
Ступка и пестик фарфоровые	Разные	ГОСТ 9147–80
Тигли низкие	Разные	”

Посуда	Вместимость, $см^3$; диаметр, мм	Номер стандарта или ТУ
Трубка соединительная		ГОСТ 9964–71
Трубка хлоркальциевая U-образная с отводами с пришлифованной пробкой	100, 150	”
Трубка хлоркальциевая с шаром, с шлифом и без шлифа	Разные	”
Холодильник с прямой трубкой с шлифом	Разные	ГОСТ 9499–70, ТУ 25-11–1226–76
Холодильник шариковый с шлифом	Разные	”
Цилиндр для ареометра, d/H	45/265	ГОСТ 9545–73
Цилиндр мерный с носиком	10, 25, 50, 100, 500, 1000	ГОСТ 1770–74Е
Чашка выпарительная	50, 100, 250, 450	ГОСТ 9147–80
Шлиф-керны	Разные	ГОСТ 25336–82Е
Шлиф-муфты	Разные	”
Шпатели	Разные	ГОСТ 9147–80
Эксикатор	140, 190, 250	ГОСТ 25336–82Е

Реактивы и материалы

Показатель	Номер стандарта или ТУ
Агар-агар	ГОСТ 17206
Азотная кислота	ГОСТ 4461–77
Алюминия гидроксид	ГОСТ 11841–76
Алюминия оксид	ТУ 6–09–426
Алюмокалиевые квасцы	ГОСТ 4329–77
Аммиак водный	ГОСТ 3760–79
Аммоний азотнокислый	ГОСТ 22867–93
Аммоний-железо (II) сернокислый, 6-водный (соль Мора)	ГОСТ 4208–72
Аммоний надсернокислый (персульфат аммония)	ГОСТ 20478–75
Аммоний молибденовокислый, 4-водный	ГОСТ 3765–78
Аммоний сернокислый (сульфат аммония)	ГОСТ 3769
Аммоний уксуснокислый	ГОСТ 3117–78
Аммоний хлористый	ГОСТ 3773–72
4-аминоантипирин	ТУ 6–09–3948
Асбест	ТУ 6–09–4010
Аскарит	ТУ 6–09–4128
Аскорбиновая кислота	ТУ 64–5
Ацетон	ГОСТ 2603–79
изо-Амиловый спирт	ГОСТ 5830–79
Амиловый спирт	ТУ 6–09–3467
Барбитуровая кислота	ТУ 6–09–512
Барий хлористый, 2-водный	ГОСТ 4108–72
Барий хлористый, ч.д.а	ТУ 6–09–3781
Бензин автомобильный марка Аи–76, Аи–93	ГОСТ 2084–77
Бензол	ГОСТ 5955–75
Берилон II	ТУ 6–09–05–165

Показатель	Номер стандарта или ТУ
Бриллиантовый зеленый	–
Борная кислота	ГОСТ 9656–75
Бром	ГОСТ 4109–79
Бромкрезоловый зеленый (индикатор)	ТУ 6–09–1415
Бромкрезоловый пурпуровый (индикатор)	ТУ 6–09–1386
Бромтимоловый синий (индикатор)	ТУ 6–09–2045
Бутиловый эфир уксусной кислоты	ГОСТ 22300–76
Бромфеноловый синий (индикатор)	ТУ 6–09–3719–83
Ванадия (III) окись	ТУ 6–09–4252
Винная кислота	ГОСТ 5817–77
Водорода пероксид	ГОСТ Р 50632
Гексадекан (цетан)	ТУ 6–09–3659
Гексаметилентетрамин (уротропин)	ТУ 6–09–09–353
Гексан	ТУ 6–09–3375
Гидразин сернокислый	ГОСТ 5841–74
Гидроксиламин солянокислый	ГОСТ 5456
Гидронафтол голубой (индикатор)	
Глицерин	ГОСТ 6259–75
Глюкоза	ГОСТ 6038–79
Декан	ТУ 6–09–659
Дитизон (дифенилтиокарбазон)	ГОСТ 10165
Дифениламин	ТУ 6–09–2975
Диэтиленгликоль	ГОСТ 10136–77, ТУ 6–09–14–1237
Диэтиловый эфир	ТУ 6–09–3294
Додекан	ТУ 6–09–4518
Железо азотнокислое	
Железо (II) сернокислое, 7-водное	ГОСТ 4148–78
Железо (III) сернокислое, 9-водное	ГОСТ 9485–74
Железо трехсхлористое, 6-водное	ГОСТ 4147–74
Железоаммонийные квасцы	ГОСТ 4205
Изопропиловый спирт (2-пропанол)	ТУ 6–09–402–87
Индигокармин (индикатор)	ТУ 6–09–714
Кадмий сернокислый, 8-водный	ГОСТ 4456–75
Кадмий углекислый	ГОСТ 6261–78
Кадмий уксуснокислый, 2-водный	ГОСТ 5824
Кадмий хлористый, безводный	–
Калий азотнокислый	ГОСТ 4217–77
Калий бромистый	ГОСТ 4160–74
Калий двухромовокислый	ГОСТ 4220–75
Калий железосинеродистый (железо-III)	ГОСТ 4206–75
Калий йодистый	ГОСТ 4232–74
Калий йодноватокислый	ГОСТ 4202–75
Калий марганцевокислый	ГОСТ 20490–75
Калий надсернокислый	ГОСТ 4146
Калий сернокислый, х.ч.	ГОСТ 4145–74
Калий фталевокислый кислый	ТУ 6–09–4433–74
Калий фосфорнокислый двузамещенный	ГОСТ 2493–75
Калий фосфорнокислый, однозамещенный	ГОСТ 4198–75
Калий хлористый	ГОСТ 4234–77
Калий хромовокислый	ГОСТ 4459–75

Показатель	Нормер стандарта или ТУ
Калий роданистый	МРТУ 6–09–3799
Калия гидроокись	ТУ 6–09–50–2322
Кальций углекислый	ГОСТ 4530–76
Кальций хлористый	ГОСТ 4460
Кальций хлористый, 2-водный	ГОСТ 4161
Кальция гидроокись	ГОСТ 9262–77
Кальция окись	ГОСТ 8677–76
Кобальт двухлористый, 6-водный	ГОСТ 4525
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163–76
Крезоловый красный (индикатор)	ТУ 6–09–07–180
КУ 2	
Лимонная кислота, 1-водная	ГОСТ 3652–69
Литий углекислый	ТУ 6–09–3728
Магний азотнокислый	ГОСТ 11008
Магний сернокислый, 7-водный	ГОСТ 4523–77
Магний окись	ГОСТ 4526–77
Магний хлористый, 6-водный	ГОСТ 4209–75
Маннит	ГОСТ 8321–77
Марганец двухлористый, 4-водный	ГОСТ 612–75
Марганец сернокислый, 1-водный	ТУ 6–09–01–218
Медь двухлористая, 2-водная	ГОСТ 4167–74
Медь сернокислая, 5-водная	ГОСТ 4165–78
Метанол	ГОСТ 6995–77
Метиленовый синий (индикатор)	ТУ 6–09–3875
Метиловый красный (индикатор)	ГОСТ 5853
Метиловый оранжевый (индикатор)	ГОСТ 10816
Мочевина (карбамид)	ГОСТ 6691–77
Муравьиная кислота	ГОСТ 5848–73
Мурексид (аммония пурпурат)	ТУ 6–09–1657
Мышьяк окись	ТУ 6–09–20–39
Натрий азотнокислый	ГОСТ 4168–79
Натрий азотистокислый	ГОСТ 4197–74
Натрий алюминиевокислый	ТУ 6–09–102
Натрий йодистый, 2-водный	ГОСТ 8422–76
Натрий-калий виннокислый, безводный	–
Натрий лимоннокислый, 5,5-водный	ГОСТ 22280–76
Натрий кремнекислый мета, 9-водный	ГОСТ 4239
Натрий мышьяковистокислый мета	ТУ 6–09–2791
Натрий надсернокислый	ТУ 6–09–2869
Натрий нафтеновокислый	ТУ 6–09–07–67
Натрий салициловокислый	ГОСТ 17628
Натрий сернистокислый	ГОСТ 195–77
Натрий сернистокислый, пиро	ГОСТ 7172–76
Натрий серноватистокислый, 5-водный	ТУ 6–09–01–313
Натрий сернокислый	ГОСТ 4166–76
Натрий сернокислый кислый, 1-водный	ГОСТ 6053–77
Натрий сернистый	ГОСТ 2053–77
Натрий сульфид	
Натрий тетраборнокислый, 10-водный	ГОСТ 4199–76
Натрий углекислый	ГОСТ 83–79
Натрий углекислый кислый	ГОСТ 4201–79

Показатель	Нормер стандарта или ТУ
Натрий уксуснокислый	ГОСТ 199–78
Натрий фосфорнокислый двузамещенный	ГОСТ 11773–76
Натрий хлористый	ГОСТ 4233–77
Натрий щавелевокислый	ГОСТ 5839–77
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328–77
Натрия гипохлорит	
Натрия нитропруссид	ГОСТ 4218
Натрий сернистый, 9-водный	ГОСТ 2053–77
Натрий борнокислый	ТУ 6–09–1289
Натрий фтористый	
Никель (II) сернокислый, 7-водный	ГОСТ 4465–74
изо-Октан	ТУ 6–09–921
Олово двухлористое, 2-водное	ГОСТ 36
Олово сернокислое	ТУ 6–09–1502
Парафин	ТУ 6–09–3637
Пентан	
Пикриновая кислота	
Пиридин	ГОСТ 13647–78
I-пироллидиндитиокарбамат	
Реактив Несслера	ТУ 6–09–2089
Ртуть (II) азотнокислая	ГОСТ 4520–78
Ртуть роданистая	
Ртуть сернокислая	ГОСТ 5558
Ртуть хлористая	ГОСТ 3203
Рубидий хлористый	ТУ 6–09–04–144
Свинец (II) азотнокислый	ГОСТ 4236–77
Свинец (II) уксуснокислый, 3-водный	ГОСТ 1027–67
Селен	ГОСТ 5455
Серебро азотнокислое	ГОСТ 1277–75
Серебро азотнокислое	ТУ 6–09–3703
Серная кислота	ГОСТ 4204–77
Сплав Деварда	ТУ 6–09–3671
Стронций углекислый	ТУ 6–09–4165
Соляная кислота	ГОСТ 3118–77
Сульфаминовая кислота	ТУ 6–09–2437
Сульфосалициловая кислота	ГОСТ 4478–78
Толуол	ГОСТ 5789–78
Трилон Б (этилендиамин – NN, N, V – тетрауксусной кислоты магниевый комплекс, динатриевая соль, 5-водный (ЭДТИ)	ГОСТ 10652–73 ТУ 6–09–11–1516–81
Триэтаноламин	ТУ 6–09–2448
Углерод четыреххлористый	ГОСТ 20288–74
Уголь активированный	ГОСТ 6217–74
Уксусная кислота	ГОСТ 61–75
N-фенантролин, 1-водный	ТУ 6–09–08–399
Фенол	ГОСТ 6417
Фенолфталеин (индикатор)	ГОСТ 5850
Формальдегид	
Фосфорная кислота, орто	ГОСТ 6552–80
Фуксин кислый	ТУ 6–09–3803–82
Фуксин основной	ТУ 6–09–4091–75

Показатель	Нормер стандарта или ТУ
Хлорамин Т	ТУ 6–09–11–576
Хлороформ	ТУ 6–09–4263
Цинк гранулированный (без мышьяка), х.ч.	ГОСТ 989–89
Цинк сернокислый, 7-водный	ГОСТ 4174–77
Цинк хлористый	ГОСТ 4529–78
Цинк уксуснокислый, 2-водный	ГОСТ 5823–78
Щавелевая кислота	ГОСТ 22180–76
Эриохром черный Т (индикатор)	–
Этанол	ГОСТ 5962–67
Этилбензол	ТУ 6–09–2786
Эфир диэтиловый, медицинский	
Эфир петролейный	ТУ 6–02–1244–83
СТАНДАРТ-ТИТРЫ (ФИКСАНАЛЫ)	ТУ 6–09–2540–87
Азотная кислота, 0,1 н	
Барий хлористый, 0,1 н	
Йод, 0,01 н	
Йод, 0,1 н	
Калий бромистый, 0,1 н	
Калий двухромовокислый, 0,1 н	
Калий йодистый, 0,1 н	
Калий марганцевокислый, 0,1 н	
Калий хлористый, 0,1 н	
Калий гидроксид, 0,1 н	
Магний сернокислый, 0,1 н	
Натрий серноватистокислый, 0,1 н	
Натрий хлористый, 0,1 н	
Натрия гидроксид, 0,1 н	
Натрий двууглекислый, 0,1 н	
Серебро азотнокислое, 0,1 н	
Серная кислота, 0,1 н	
Соляная кислота, 0,1 н	
Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов для РН-метрии	ТУ 6–09–2541
Уксусная кислота, 0,1 н	ТУ 6–09–2540
Этилендиамин-N, N, N′, N′ – тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 0,1 н	
БУМАГИ ИНДИКАТОРНЫЕ	
Конго	ТУ 6–09–3104
Лакмусовая красная	ТУ 6–09–3403
Лакмусовая синяя	6–09–3404
"Рифан", разные (pH 0,3–13,6)	ТУ 6–09–3410
Универсальная для определения pH 1,0–10,0; 7,0–14,0	ТУ 6–09–1181–89
Свинцовая	ТУ 6–09–3809
ФИЛЬТРОВАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	
Бумага фильтровальная, марка Ф, ФО, ФН	ГОСТ 12026–76
Фильтры, черная лента, d–7,0; 8,0; 11,0; 12,0; 15,0	ТУ 6–09–1706
Фильтры обеззоленные для количественного весового анализа, синяя лента, белая лента	ТУ 6–09–1678–86

Вода дистиллированная
ГОСТ 6709

Показатель	Нормы
Остаток после выпаривания, мг/дм^3, не более	5
Остаток после прокаливания, мг/дм^3, не более	1
Аммиак и аммонийные соли (NH_4), мг/дм^3, не более	0,02
Нитраты (NO_3), мг/дм^3, не более	0,2
Сульфаты (SO_4), мг/дм^3, не более	0,5
Хлориды (Cl), мг/дм^3, не более	0,02
Алюминий (Al), мг/дм^3, не более	0,05
Железо (Fe), мг/дм^3, не более	0,05
Кальций (Ca), мг/дм^3, не более	0,8
Медь (Cu), мг/дм^3, не более	0,02
Свинец (Pb), мг/дм^3, не более	0,05
Цинк (Zn), мг/дм^3, не более	0,2
Вещества, восстанавливающие $KMnO_4$(O), мг/дм^3, не более	0,08
pH воды	5,4–6,6
Удельная электрическая проводимость при 20 °С, См/м, не более	$5 \cdot 10^{-4}$

Все растворы готовят на дистиллированной воде, при необходимости на бидистилляте, титрованные растворы готовят при температуре 20 °С.